

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-018216
 (43)Date of publication of application : 20.01.1995

(51)Int. Cl. C09D133/00
 C09D 5/14
 C09D 5/14

(21)Application number : 05-188711 (71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD
 (22)Date of filing : 30.06.1993 (72)Inventor : HONDA YOSHIHIRO
 MASUOKA SHIGERU
 ITO MASAYASU
 TANIGUCHI MASASHIGE
 FUKUDA SHIGEO

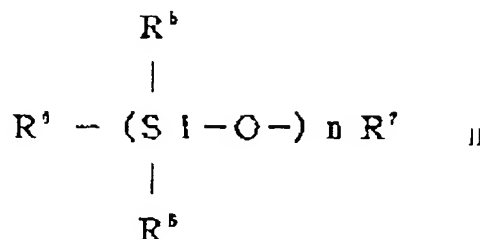
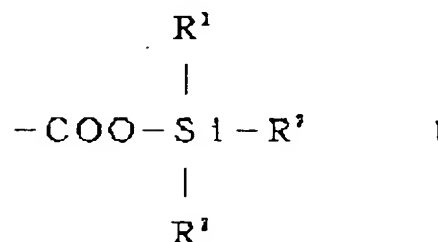
(54) COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the composition which is excellent in storage stability and imparts a coating film wearing at an effective and uniform rate over a long period of time and having persistent stainproofness, by incorporating a specified alkoxylated silicon compound into a coating composition composed mainly of an organosilicone polymer having a triorganosilicone ester group, and copper or a copper compound.

CONSTITUTION: 5-50wt.% organosilicone polymer (A) having a triorganosilicone ester group of formula I (wherein R¹, R² and R³ are each 1-18C alkyl, cycloalkyl, aryl or aralkyl) in the molecule is mixed with 10-90wt.% component (B) comprising copper or a copper compound (e.g. cuprous oxide or copper rhodanide) and 0.1-50wt.% alkoxylated silicone compound (C) of formula II (wherein R⁴, R⁵ and R⁶ are each H, 1-18C alkyl, cycloalkyl, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, arylalkoxy etc.; R⁷

is 1-18C alkyl, cycloalkyl, aryl or aralkyl; and n is 1 to 3). Component C is added during the synthesis of the polymer or during or immediately after the preparation of the coating material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.2000
 [Date of sending the examiner's decision
 of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3261220

[Date of registration] 14. 12. 2001

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-18216

(43) 公開日 平成7年(1995)1月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 133/00	PGG			
5/14	PQJ			
	PQL			

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平5-188711	(71) 出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)6月30日	(72) 発明者	本田 芳裕 兵庫県川西市向陽台1-13-59
		(72) 発明者	舩岡 茂 兵庫県神戸市西区狩場台3-7-25-303
		(72) 発明者	伊藤 雅康 兵庫県伊丹市千僧2-86
		(72) 発明者	谷口 昌繁 兵庫県西宮市門戸岡田町6-23
		(72) 発明者	福田 茂男 兵庫県西宮市門戸岡田町6-23
		(74) 代理人	弁理士 祢▲ぎ▼元 邦夫

(54) 【発明の名称】 塗料組成物

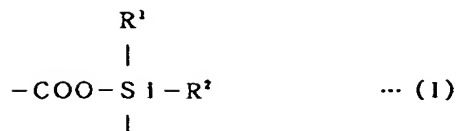
(57) 【要約】

【目的】 安定した防汚性能を長期にわたり維持できるとともに、貯蔵安定性の改善された塗料組成物を提供する。

【構成】 A) トリ有機珪素エステル基を有する有機珪素含有重合体と、B) 銅または銅化合物とを主成分とする塗料組成物において、上記のA、B成分以外の必須成分として、C) 分子内に少なくともひとつの炭素数1～18のアルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリーロキシ基またはアルキルアリーロキシ基を有するアルコキシ基含有珪素化合物を含有させる。

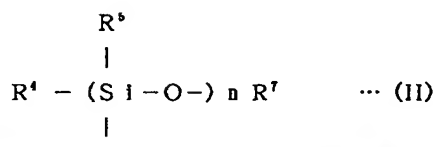
【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) 分子内に、つぎの式；



(式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ炭素数1～18のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基の中から選ばれた基であつて、互いに同一の基であつても異なる基であつてもよい) で表されるトリ有機珪素

エステル基を有する有機珪素含有重合体と、B) 銅または銅化合物とを主成分とする塗料組成物において、C) つぎの式；



(式中、 $R^4 \sim R^6$ はそれぞれ水素原子、炭素数1～18のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリーロキシ基およびアリールアルコキシ基の中から選ばれた基であつて、互いに同一の基であつても異なる基であつてもよい。 R^7 は炭素数1～18のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基である。 n は1～3の整数である。) で表されるアルコキシ基含有珪素化合物を、上記A、B成分以外の必須成分として含ませたことを特徴とする塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、貯蔵安定性にすぐれるとともに、安定した防汚性能を長期にわたり維持できる塗料組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 海水中で、塗膜が徐々に溶解する有機錫共重合体を使用した防汚塗料は、船舶などの表面への海中生物の付着を防止する防汚性能にすぐれたものであるが、海洋汚染の問題から、近年その使用が制限されている。

【0003】 この海洋汚染の問題を防止するために、海水溶解型の有機珪素エステルが側鎖に導入された有機珪素含有重合体を用いた防汚塗料が、米国特許第4,59

3,055号明細書に開示されている。この防汚塗料より形成される塗膜は、海水中で塗膜表面が加水分解を受けて徐々に溶解し、長期にわたり防汚効果を維持し、船舶などの燃費を軽減させるものである。

【0004】

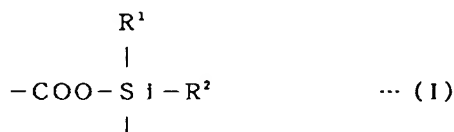
【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の有機珪素含有重合体は、防汚性能の向上のため、銅または銅化合物を混合して防汚塗料とした場合、貯蔵期間中に徐々に塗料の粘度が増加し、著しいときはゲル化して塗装不能となり商品としての価値を損なつたり、仮に塗装できても防汚性能が不十分となるという問題があつた。

【0005】 本発明は、安定した防汚性能を長期にわたり維持できるとともに、貯蔵安定性の改善された塗料組成物を提供することを目的としている。

【0006】

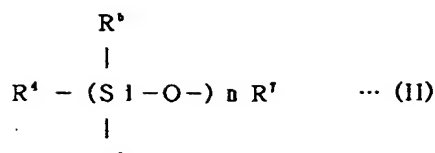
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の目的を達成するため、鋭意検討した結果、有機珪素含有重合体に特定の有機珪素化合物を添加することにより、銅または銅化合物を共存させたときでも、すぐれた貯蔵安定性が得られ、しかも防汚性能も長期にわたって維持できることを知り、本発明を完成するに至つた。

【0007】 すなわち、本発明は、A) 分子内に、つぎの式；



(式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ炭素数1～18のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基の中から選ばれた基であつて、互いに同一の基であつても異なる基であつてもよい) で表されるトリ有機珪素

エステル基を有する有機珪素含有重合体と、B) 銅または銅化合物とを主成分とする塗料組成物において、C) つぎの式；



(式中、 $R^4 \sim R^6$ はそれぞれ水素原子、炭素数1～18のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリーロキシ基およびアリールアルコキシ基の中から選ばれた基であつて、互いに同一の基であつても異なる基であつてもよい。 R^7 は炭素数1～18のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基である。 n は1～3の整数である。) で表されるアルコキシ基含有珪素化合物を、上記A、B成分以外の必須成分として含ませたことを特徴とする塗料組成物に係るものである。

【0008】

【発明の構成・作用】本発明において使用するA成分の有機珪素含有重合体には、上記の式(1)で表されるトリ有機珪素エステル基を有する有機珪素含有単量体(以下、単量体Aという)の1種または2種以上の重合体(以下、重合体Aという)と、上記の単量体Aとこれと共重合可能なビニル系単量体(以下、単量体Bという)の1種または2種以上との共重合体(以下、重合体ABという)とが含まれ、必要により上記の重合体Aと共重合体ABとを併用してもよい。

【0009】重合体Aまたは共重合体ABの構成単位である単量体Aは、一塩基性不飽和酸や二塩基性不飽和酸とトリ有機珪素含有化合物とがエステル結合した重合性不飽和化合物である。一塩基性不飽和酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステルが挙げられる。二塩基性不飽和酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

【0010】このような単量体Aの具体例としては、トリメチルシリル(メタ)アクリレート、トリエチルシリル(メタ)アクリレート、トリ- n -プロピルシリル(メタ)アクリレート、トリ- i -プロピルシリル(メタ)アクリレート、トリ- n -ブチルシリル(メタ)アクリレート、トリ- i -ブチルシリル(メタ)アクリレート、トリ- s -ブチルシリル(メタ)アクリレート、トリフェニルシリル(メタ)アクリレート、トリベンジルシリル(メタ)アクリレート、ジ- i -プロピル- n -ブチルシリル(メタ)アクリレート、ジ- i -プロピルラウリルシリル(メタ)アクリレート、ジ- i -プロピルステアリルシリル(メタ)アクリレート、ジシクロヘキシルフェニルシリル(メタ)アクリレート、 t -ブチルジフェニルシリル(メタ)アクリレート、ラウリルジフェニルシリル(メタ)アクリレート、トリ- i -プロピルシリルメチルマレート、トリ- i -プロピルシリル

ルアミルマレート、トリ- n -ブチルシリル- n -ブチルマレート、 t -ブチルジフェニルシリルメチルマレート、 t -ブチルジフェニルシリル- n -ブチルマレート、トリ- n -ブチルシリルメチルイタコネートなどが挙げられる。

【0011】共重合体ABの構成単位である単量体Bとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、 i -ブチル(メタ)アクリレート、 t -ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル類; 塩化ビニル、塩化ビニリデン、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルブチレート、ベオバ(シエル社製)、 i -ブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、 N -ビニルピロリドンなどの官能基を有するビニル化合物; スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物; ジメチルマレート、ジ- n -ブチルマレート、ジメチルフマレート、ジ- n -ブチルフマレートなどの不飽和二塩基酸のジアルキルエステル化合物などがある。これら単量体Bの使用量は、塗膜硬度などの塗膜物性に応じて、適宜決めればよい。

【0012】重合体Aまたは共重合体ABの合成法は、任意であり、有機過酸化化合物やアゾ化合物などの種々のラジカル重合触媒を用いて、溶液重合法、乳化重合法、けんだく重合法、塊状重合法などの公知の重合法により、合成することができる。もちろん、これらの市販品を用いても差し支えない。このような重合体Aまたは/および共重合体ABからなるA成分の使用量は、塗料の全固形分中、通常5～50重量%となる割合とするのがよい。

【0013】本発明に使用するB成分の銅または銅化合物としては、銅粉、銅合金粉、亜酸化銅、ロダン銅、燐化銅、銅レジネート、ナフテン酸銅、水酸化銅、チオシアン酸銅、炭酸銅、塩化銅、硫酸銅などが挙げられる。これら銅または銅化合物からなるB成分の使用量は、塗料の全固形分中、通常10～90重量%となる割合とするのがよい。

【0014】本発明に使用するC成分のアルコキシ基含有珪素化合物は、前記の式(II)で表されるように、分子内に少なくともひとつの炭素数1～18のアルコキシ

基、シクロアルコキシ基、アリーロキシ基またはアルキルアリーロキシ基を有する化合物であつて、たとえば、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラキス（２－エチルヘキシル）シラン、テトラキス（２－エトキシブトキシ）シラン、テトラフェノキシシランなどのテトラアルコキシシラン；トリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、クロロプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン；ジメチルジエトキシシラン、ジドデシルジエトキシシラン、γ－クロロプロピルジエトキシメチルシラン、メチルフエニルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス（２－クロロエトキシ）ジメチルシランなどのジアルコキシシラン；トリメチルエトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、ベンジルジメチルエトキシシランなどのモノアルコキシシラン；トリメチルイソプロピオキシシラン、トリメチルｎ－プロピオキシシラン、１，１，３，３－テトラメチル－１，３－ジエトキシシロキサン、１，３－ジメチル－１，１，３，３－テトラエトキシシロキサン、１，３－ジフェニル－１，１，３，３－テトラエトキシシロキサン、ヘキサキス（２－エチルブトキシ）ジシロキサン、メチルトリス（トリｓ－ブチルシロキサニル）シラン、１，１，３，３，５，５－ヘキサメチルジエトキシトリシロキサン、１，１，３，５，５－ペンタエトキシ－１，３，５－トリメチルトリシロキサンなどのジシロキサンまたはトリシロキサンなどが挙げられる。これらのアルコキシ基含有珪素化合物は、その１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００１５】本発明において、Ｃ成分のアルコキシ基含有珪素化合物の使用量は、塗料の全固形分中、通常０．１～５０重量％、好ましくは１～２０重量％となる割合とするのがよい。アルコキシ基含有珪素化合物が５０重量％を超えても、それ以上の効果は望めない。

【００１６】本発明において、Ｃ成分のアルコキシ基含有珪素化合物の混合方法は、とくに限定するものではなく、重合体の合成時に添加する方法や、塗料の調製時または調製直後に添加する方法などが可能である。

【００１７】本発明の塗料組成物は、上記のＡ～Ｃ成分

を必須成分とするほか、必要に応じて、酸化亜鉛、弁柄、二酸化チタン、タルクなどの顔料；ジオクチルフタレート（ＤＯＰ）、トリクレジルフオスフェート（ＴＣＰ）、塩素化パラフィンなどの可塑剤；アクリル樹脂、塩化ゴム、ロジンなどの樹脂；テトラクロロイソフタロニトリル、３，４－ジクロロフェニール－１，１－ジメチルウレア、２－メルカプトピリジンＮ－オキシド亜鉛などの有機防汚薬剤；キシレン、トルエン、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトンなどの溶剤；その他塗料で常用されているタレ止め剤、沈降防止剤などの添加剤を含んでいてもよい。

【００１８】

【発明の効果】本発明の塗料組成物は、塗料調製時の混合分散性が良好で、この混合分散後の安定性、つまり貯蔵安定性にすぐれており、用途としては、海中の生物汚損の防止が必要な船舶の船底部、魚網や冷却水管などの海中構造物、さらに海洋土木工事の汚泥拡散防止膜などに用いることができ、これら物体表面の生物付着汚損に対してすぐれた防汚効果を長期にわたり維持させることができる。

【００１９】

【実施例】つぎに、本発明を、製造例、実施例および比較例によつて具体的に説明する。例中の部および％は重量基準である。分子量はＧＰＣによる重量平均分子量（ポリスチレン換算）を示す。

【００２０】製造例１～６

温度計、還流冷却器、攪拌機および滴下ロートを備えた１，０００ｍｌのフラスコに、表１および表２の配合に準じて、溶剤（１）を仕込み、所定の反応温度に昇温させ、攪拌しながら、単量体Ａ、単量体Ｂおよび重合触媒（１）の混合液をフラスコの中へ２時間で滴下し、滴下終了後、重合触媒（２）を加えて同温度で４時間反応を続けた。反応終了後、溶剤（２）を加えて希釈し、６種類の淡黄色の重合体溶液Ｐ１～Ｐ６を得た。なお、重合体溶液Ｐ６については、Ｃ成分のアルコキシ基含有珪素化合物を重合体溶液の調製時に添加した。重合体溶液の粘度および不揮発分は、表１および表２に示すとおりであつた。

【００２１】

【表１】

表 1

			製 造 例		
			1	2	3
配 合 組 成 (部)	溶 剤 (1)	キシレン 酢酸ブチル	300 —	300 —	300 —
	単量体 A	トリn-ブチルメタクリレート ジイソプロピルウリルメタクリレート トリイソプロピルアクリレート ジシクロヘキシルフェニルアクリレート t-ブチルメタクリレート	200 — — — —	— 260 — — —	— — 220 — —
	単量体 B	メチルメタクリレート エチルアクリレート メトキシエチルアクリレート n-ブチルアクリレート 2-エチルヘキシルアクリレート ジメチルマレート ビニルアセテート スチレン	160 — — 40 — — — — —	120 — — — 20 — — — —	140 40 — — — — — — —
	重合触媒 (1)	ベンゾイルペルオキシド t-ブチルペルオキシベンゾエート	2 —	2 —	2 —
	重合触媒 (2)	ベンゾイルペルオキシド t-ブチルペルオキシベンゾエート	2 —	2 —	2 —
	溶 剤 (2)	キシレン 酢酸ブチル	100 —	100 —	100 —
	C成分	テトラエトキシシラン	—	—	—
	反 応 温 度 (° C)		100	100	100
重合体溶液		重合体溶液の記号	P 1	P 2	P 3
		粘度 (2 5 ° C) (c s)	15.8	11.2	3.0
		不揮発分 (%)	49.5	49.2	49.9

【 0 0 2 2 】

【 表 2 】

表 2

			製 造 例		
			4	5	6
配 合 組 成 (部)	溶 剤 (1)	キシレン 酢酸ブチル	300 —	— 300	300 —
	単量体 A	トリ-n-ブチルシリルメタクリレート ジイソプロピルシリルメタクリレート トリイソプロピルシリルアクリレート ジシクロヘキシルフェニルシリルアクリレート t-ブチルジフェニルシリル-n-ブチルマレート	— — — 280 —	— — — — 200	— — 240 — —
	単量体 B	メチルメタクリレート エチルアクリレート メトキシエチルアクリレート n-ブチルアクリレート 2-エチルヘキシルアクリレート ジメチルマレート ビニルアセテート スチレン	100 — — — — — — 20	— — — — — 100 100 —	120 — 40 — — — — —
	重合触媒 (1)	ベンゾイルペルオキシド t-ブチルペルオキシベンゾエート	2 —	— 6	2 —
	重合触媒 (2)	ベンゾイルペルオキシド t-ブチルペルオキシベンゾエート	2 —	— 4	2 —
	溶 剤 (2)	キシレン 酢酸ブチル	100 —	— 100	100 —
	C成分	テトラエトキシシラン	—	—	6
	反 応 温 度 (° C)		100	115	100
	重合体溶液	重合体溶液の記号	P 4	P 5	P 6
		粘度 (2 5 ° C) (c s)	2.5	0.45	1.4
		不揮発分 (%)	50.1	48.8	49.1

【0023】実施例1～10

表3～表5の配合に準じて、A成分の重合体溶液、B成分の銅化合物、顔料、可塑剤、分散剤および有機防汚薬剤を混合、分散させたのち、C成分のアルコキシ基含有珪素化合物を含む残りの成分をさらに加えて、10種の塗料組成物を調製した。なお、実施例10の塗料組成物

では、用いた重合体溶液P6がC成分のアルコキシ基含有珪素化合物を含むため、この塗料調製段階では別のアルコキシ基含有珪素化合物は添加しなかった。

【0024】

【表3】

表 3

		実 施 例			
		1	2	3	4
A成分 (重合体 溶液)	重合体溶液 P 1	3 5	—	—	—
	" P 2	—	3 5	—	—
	" P 3	—	—	3 5	—
	" P 4	—	—	—	3 5
	" P 5	—	—	—	—
	" P 6	—	—	—	—
B成分 (銅化合物)	亜酸化銅 ロダン銅	4 0 —	4 0 —	4 0 —	4 0 —
顔 料	酸化亜鉛	—	—	—	5
	弁柄	5	5	5	2
	タルク	5	5	5	3
	酸化チタン	—	—	—	—
可塑剤	T C P	1	1	—	—
分散剤	デイスパロン# 4 3 0 0	0.5	0.5	0.5	0.5
有機防汚薬剤	テトラロイフクロニトリル	5	5	5	5
	3,4-ジクロロフェニル-1,1-ジメチルウレア	—	—	—	—
	2-メルカプトピリジン N-オキシド亜鉛	—	—	—	—
		—	—	—	—
C成分 (アルコキシ 基含有珪素 化合物)	テトラエトキシシラン	1	—	—	—
	テトラn-ブトキシシラン	—	1	—	—
	ヘキサ(2-エトキシ)シラン	—	—	1	—
	オクタメチルトリエトキシシラン	—	—	—	1
	1,1,3,5,5-ペンタエトキシ-1,3,5- トリメチルトリシロキサン	—	—	—	—
	ジフエニルジエトキシシラン	—	—	—	—
		—	—	—	—
乳 酸 メ チ ル		—	—	—	—
オルト蟻酸メチル		—	—	—	—
キ シ レ ン		1 2	1 2	1 0	1 0
酢 酸 ブ チ ル		—	—	—	—

【 0 0 2 5 】

【表 4】

表 4

		実 施 例		
		5	6	7
A成分 (重合体 溶液)	重合体溶液 P 1	—	3 5	—
	〃 P 2	—	—	3 5
	〃 P 3	—	—	—
	〃 P 4	—	—	—
	〃 P 5	3 5	—	—
	〃 P 6	—	—	—
B成分 (銅化合物)	亜酸化銅 ロタン銅	4 0 —	4 0 —	4 0 —
顔 料	酸化亜鉛	5	5	5
	弁柄	2	2	2
	タルク	3	3	3
	酸化チタン	—	—	—
可塑剤	T C P	—	1	1
分散剤	デイスパロン# 4 3 0 0	0.5	0.5	0.5
有機防汚薬剤	テトラクロイソフタロニトリル	5	—	—
	3, 4-ジクロロフェニル-1, 1-ジメチルエーテル	—	5	5
	2-メルカプトピリジン N-オキシジ亜鉛	—	—	—
C成分 (アルコキシ 基含有珪素 化合物)	テトラエトキシシラン	—	—	1
	テトラn-ブトキシシラン	—	—	—
	テトラキス(2-エトキシエチル)シラン	—	—	—
	オクタデシルトリエトキシシラン	—	—	—
	1, 1, 3, 5, 5-ペンタエトキシ-1, 3, 5-トリメチルトリシロキサン	—	2	—
	ジフェニルジエトキシシラン	2	—	—
乳 酸 メ チ ル		—	—	—
オルトリン酸メチル		—	—	—
キ シ レ ン		—	1 2	1 0
酢 酸 ブ チ ル		8	—	—

【0026】

【表5】

表 5

		実 施 例		
		8	9	10
A成分 (重合体 溶液)	重合体溶液 P 1	—	—	—
	〃 P 2	—	—	—
	〃 P 3	35	35	—
	〃 P 4	—	—	—
	〃 P 5	—	—	—
	〃 P 6	—	—	35
B成分 (銅化合物)	亜酸化銅	40	—	40
	ロダン銅	—	25	—
顔 料	酸化亜鉛	5	5	—
	弁柄	2	—	5
	タルク	3	5	5
	酸化チタン	—	10	—
可塑剤	T C P	—	1	—
分散剤	デイスパロン# 4300	0.5	0.5	0.5
有機防汚薬剤	テトラロイフタロニトリル	—	—	5
	3,4-ジブロフェニル-1,1-ジメチル	5	—	—
	2-メルカプトピリジン N-オキジ亜鉛	—	5	—
C成分 (アルコキシ 基含有珪素 化合物)	テトラエトキシシラン	0.5	1	—
	テトラn-ブトキシシラン	—	—	—
	テトラキス(2-エトキシエチル)シラン	—	—	—
	オクタメチルトリエトキシシラン	—	—	—
	1,1,3,5,5-ペンタエトキシ-1,3,5-トリメチルトリエトキシ	—	—	—
	ジフェニルジエトキシシラン	—	—	—
		—	—	—
乳 酸 メ チ ル		—	—	—
オルト蟻酸メチル		—	—	—
キ シ レ ン		10	10	10
酢 酸 ブ チ ル		—	—	—

【0027】比較例1～4

表6の配合に準じて、A成分の重合体溶液、B成分の銅化合物、顔料、可塑剤、分散剤および有機防汚薬剤を混合、分散させたのち、残りの成分をさらに加えて、4種

の比較用の塗料組成物を調製した。

【0028】

【表6】

表 6

		比 較 例			
		1	2	3	4
A成分 (重合体 溶液)	重合体溶液 P 1	3 5	—	—	—
	〃 P 2	—	—	3 5	—
	〃 P 3	—	3 5	—	3 5
	〃 P 4	—	—	—	—
	〃 P 5	—	—	—	—
	〃 P 6	—	—	—	—
B成分 (銅化合物)	亜酸化銅 ロタン銅	4 0 —	4 0 —	4 0 —	4 0 —
顔 料	酸化亜鉛	5	5	5	5
	弁柄	2	2	2	2
	タルク	3	3	3	3
	酸化チタン	—	—	—	—
可塑剤	T C P	1	—	1	—
分散剤	デイスパロン # 4 3 0 0	0.5	0.5	0.5	0.5
有機防汚薬剤	テトラクロイソフロニトリル	5	5	5	5
	3, 4-ジクロロフェニル-1, 1-ジメチルurea	—	—	—	—
	2-メルカプトピリジン N-オキジ亜鉛	—	—	—	—
C成分 (アルコキシ 基含有珪素 化合物)	テトラエトキシシラン	—	—	—	—
	テトラn-ブトキシシラン	—	—	—	—
	トリス(2-エトキシアキシ)シラン	—	—	—	—
	オクタデシルトリエトキシシラン	—	—	—	—
	1, 1, 3, 5, 5-ペンタエトキシ-1, 3, 5- トリメチルトリシラン	—	—	—	—
	ジフェニルジエトキシシラン	—	—	—	—
		—	—	—	—
乳 酸 メ チ ル オルト蟻酸メチル		—	—	2	—
		—	—	—	2
キ シ レ ン 酢 酸 ブ チ ル		1 3	1 1	1 0	1 0
		—	—	—	—

【0029】以上の実施例1～10および比較例1～4の各塗料組成物について、下記の要領で、貯蔵安定性試験、塗膜消耗試験および防汚性能試験を行った。これらの結果は、後記の表7～表9に示されるとおりであった。

【0030】＜貯蔵安定性試験＞各塗料組成物を、それぞれ2個の200mlの丸型ブリキ缶に入れ、その各1個を50℃のオープンに入れて2週間保存し、他の各1個を20℃の室内で6ヶ月放置し、試験前と試験後の粘度変化を調べた。

【0031】＜塗膜消耗試験＞調製後50℃のオープンに入れて2週間保存した各塗料組成物を、裏面に防錆塗装をした鋼板(100mm×100mm×1mm)のおもて面に、乾燥膜厚が200μmとなるようにスプレー塗装し、温度20℃の室内にて1週間乾燥させて、試験片と

した。ただし、比較例1～4の塗料はゲル化したため、テトラヒドロフランを加えて溶解したのち塗装した。直径50cmの円筒形ドラムの外面に、上記の試験片を固定したのち、三重県尾鷲湾の海面下1mに浸漬して、ドラムの周速が16ノットとなるようにモータで回転させ、消耗した塗膜厚を1ヶ月毎に18ヶ月間測定した。また、塗膜厚消耗平均速度(μm/月)を算出した。なお、塗膜厚消耗平均速度は、4μm/月以上であれば良好な防汚性能と相関する。

【0032】＜防汚性能試験＞調製後50℃のオープンに入れて2週間保存した各塗料組成物を、硬質塩化ビニル板(200mm×100mm×2mm)の両面に、乾燥膜厚が片面200μmとなるように両面にスプレー塗装し、温度20℃の室内にて1週間乾燥させて試験片とした。ただし、比較例1～4の塗料はゲル化したため、テトラ

ヒドロフランを加えて溶解したのち塗装した。この試験片を、三重県尾鷲湾にて、18ヶ月間、海面下1.5mに浸漬して、試験片塗膜上への付着生物の占有面積の割合を経時的に測定した。また、付着生物として、塗膜表

面にのり、ふじつぼまたはセルブラの付着が認められる場合を(*)として示した。

【0033】

【表7】

表7

	貯蔵安定性試験		
	初期粘度 (ps)	貯蔵後の粘度 (ps)	
		50℃・2週間	室温・6ヶ月
実施例1	7.8	15.2	13.6
" 2	7.0	8.2	8.1
" 3	6.5	6.4	6.7
" 4	7.2	7.3	7.2
" 5	6.0	6.8	6.6
" 6	6.5	12.9	12.0
" 7	6.2	6.8	6.5
" 8	6.9	7.5	7.0
" 9	7.4	7.7	7.5
" 10	7.1	7.4	7.3
比較例1	7.5	ゲル化	ゲル化
" 2	6.4	100以上	100以上
" 3	6.2	100以上	ゲル化
" 4	6.1	100以上	100以上

【表8】

【0034】

表 8

	塗膜消耗試験						
	消耗塗膜厚 (μm)						塗膜厚消耗 平均速度 (μm/月)
	1ヶ月	3ヶ月	6ヶ月	9ヶ月	12ヶ月	18ヶ月	
実施例 1	6	19	36	56	75	112	6.2
" 2	5	17	33	48	65	98	5.4
" 3	5	14	35	45	62	90	5.0
" 4	7	23	42	66	87	130	7.2
" 5	6	18	38	52	70	103	5.7
" 6	6	20	41	50	65	98	5.4
" 7	7	20	40	58	79	119	6.6
" 8	7	23	45	60	81	117	6.5
" 9	5	15	28	44	57	88	4.9
" 10	5	17	33	49	67	100	5.6
比較例 1	0	0	0	0	0	0	0
" 2	3	11	11	11	11	11	0.6
" 3	0	0	0	0	0	0	0
" 4	2	2	2	2	2	2	0.1

【0035】

【表 9】

表 9

	防汚性能試験							
	付着生物の占有面積 (%)					付着生物 (* : 付着)		
	3ヶ月	6ヶ月	9ヶ月	12ヶ月	18ヶ月	のり	ふじ つぼ	セル ブラ
実施例 1	0	0	0	0	0			
" 2	0	0	0	0	0			
" 3	0	0	0	0	0			
" 4	0	0	0	0	0			
" 5	0	0	0	0	0			
" 6	0	0	0	5	10	*		
" 7	0	0	5	10	20	*	*	*
" 8	0	0	0	0	10	*		
" 9	0	0	0	0	0			
" 10	0	0	0	0	0			
比較例 1	5	30	70	100	100	*	*	*
" 2	0	0	10	20	50	*	*	*
" 3	0	5	10	50	100	*	*	*
" 4	0	0	20	30	70	*	*	*

【0036】上記の表7～表9の結果から明らかなように、C成分のアルコキシ基含有珪素化合物を含まない比較例1～4の各塗料組成物では、貯蔵安定性試験、塗膜消耗試験および防汚性能試験のいずれも不満足な結果であつたが、本発明の実施例1～10の各塗料組成物で

は、貯蔵安定性にすぐれ、また塗膜の消耗速度が長期にわたつて有効かつ均一であることから、安定した防汚性能を長期的に維持できるものであることが容易に理解できる。